

[21] 申请号 02120012.2

[43]公开日 2002 年 12 月 25 日

[11]公开号 CN 1386718A

<div>[22]申请日 2002.5.17 [21]申请号 02120012.2</div> <div>[30]优先权</div> <div>[32]2001.5.17 [33]DE [31]10123938.6</div> <div>[71]申请人 瓦克聚合系统两合公司</div> <div>地址 联邦德国布格豪森</div> <div>[72]发明人 乌尔夫·迪特里希</div> <div>特奥·迈尔</div>	<div>[74]专利代理机构 永新专利商标代理有限公司</div> <div>代理人 戴建波</div>
	权利要求书 3 页 说明书 10 页

[54]发明名称 干灰泥

[57]摘要

本发明涉及一种干灰泥,其包括:a)0.5至80wt%的水固型粘合剂,b)0至97wt%的填料,c)0至3.5wt%的增稠剂,d)1.0至80wt%的可再分散的聚合物粉末,其特征在于还含有:e)0.0001至1.0wt%的一种或多种的抗氧化剂化合物;以上各成分的重量百分比总是以干灰泥的总重量为基准且其总和为100wt%。

ISSN 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种干灰泥，其包括：

- a) 0.5 至 80wt% 的水固型粘合剂，
- b) 0 至 97wt% 的填料，
- c) 0 至 3.5wt% 的增稠剂，
- d) 1.0 至 80wt% 的可再分散的聚合物粉末，

其特征在于还含有：

- e) 0.0001 至 1.0wt% 的一种或多种的抗氧化剂化合物；

以上各成分的重量百分比总是以干灰泥的总重量为基准且其总和为 100wt%。

2、如权利要求 1 所述的干灰泥，其特征在于，所包括的可再分散的聚合物粉末 d) 是基于一种或多种选自于如下的单体：具有 1 至 15 个碳原子的直链或支链烷基羧酸的乙烯基酯、具有 1 至 10 个碳原子醇类的甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯、乙烯基芳香烃、烯烃、二烯烃以及卤乙烯。

3、如权利要求 1 或 2 所述的干灰泥，其特征在于，所包括的抗氧化剂 e) 是选自于立体受阻的酚类或对苯二酚类、芳香胺、有机硫化合物、亚磷酸酯及亚膦酸酯中的一种或多种化合物。

4、一种干灰泥，其中包括：

- a) 8 至 50wt% 的水泥，
- b) 40 至 90wt% 的一种或多种填料，所述填料选自于碳酸钙和/或石英砂，
- c) 0.05 至 0.8wt% 的一种或多种增稠剂，所述增稠剂选自于纤维

素醚类、经改性的纤维素醚类、聚乙烯醇、经缩醛化和/或经疏水改性的聚乙烯醇中，

d) 1 至 10wt%的、以一种或多种单体为主要成分、经聚乙烯醇稳定的可再分散粉末，所述单体是选自于具有 1 至 15 个碳原子的直链或支链烷基羧酸的乙烯基酯类、具有 1 至 10 个碳原子醇类的甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯、乙烯基芳香烃、烯烃、二烯烃及卤乙烯中，以及

e) 0.001 至 0.1wt%的一种或多种抗氧化剂，所述抗氧化剂选自于立体受阻的酚类或对苯二酚、芳香胺、有机硫化合物、亚磷酸酯及亚磷酸酯中；

其中，成分 a) 至 e) 的重量百分比总是以所述干灰泥的总重量为基准且其和为 100wt%。

5、一种如权利要求 1-4 之一所述的制备干灰泥的方法，其中成分 a) 至 e) 的混合是在传统的粉末混合器内实施。

6、一种如权利要求 1-4 之一所述的制备干灰泥的方法，其中抗氧化剂 e) 是事先加入所述可再分散的粉末 d) 内，或在制备所述可再分散的粉末 d) 的喷干过程中加入，以及随后与干灰泥的其他成分加以混合。

7、一种利用如权利要求 1-4 之一所述的干灰泥制备灰泥复合物的方法，其中各个成分 a) 至 e) 是首先与水搅拌成混合物之后加入的。

8、如权利要求 1-4 之一所述的干灰泥在用作粘结剂或涂料方面的用途。

9、如权利要求 8 所述的用途，其为用作砖瓦粘结剂方面的用途。

10、如权利要求 8 所述 的用途，其为用作粘合绝缘板及隔音板粘结剂方面的用途。

11、如权利要求 8 所述 的用途，其为用作户外绝缘及装修系统增强复合物方面的用途。

12、如权利要求 8 所述的用途，其为用作抹光复合物方面的用途。

13、如权利要求 8 所述 的用途，其为用作灌浆方面的用途。

14、如权利要求 1-3 之一所述的干灰泥在用于含石膏组合物如石膏灰泥及石膏抹光复合物方面的用途。

干灰泥

技术领域

本发明涉及干灰泥（Trockenmoertelformulierung），其经过在水中可再分散的聚合物粉末改性；该配制品用作粘结剂及涂料时，具有改进的抗拉粘合性能（Haftzugseigenschaften）。

背景技术

水固型粘合剂例如水泥或石膏与水中可再分散的聚合物粉末（可再分散粉末）的混合物，是众所周知的。添加可再分散粉末作为有机粘合剂可改善对基底的粘着作用及涂层的柔韧性。此类混合物的其他成分包括填料以及用以控制流变性能的增稠剂（Verdickungsmittel）。此类混合物的其他成分包括填料及用以控制流变性能的增稠剂。通常添加剂也包括分散剂、水泥增塑剂及用以加速或延缓水泥硬化的添加剂。德国专利 DE-A 19511171 中曾公开了一灰泥基本原料混合物的实施例。

所述混合物是藉与水搅拌而制得，且是用作建筑粘结剂，例如砖瓦粘结剂、户外绝缘及装修系统粘结剂、抹光组合物、整平复合物、灌浆、户外绝缘及装修系统的增强灰泥以及粘合木质地板的粘结剂。但其缺点是：此类灰泥复合物的抗拉粘合强度不太令人满意。尤其是在使用前如果这类干灰泥已经长久储存，常发现抗拉粘合强度有减低现象。

德国专利 DE-A 19843730 及欧洲专利 EP-B 751175 中公开了添加抗氧化剂可防止聚合物粉末的自燃。

发明内容

本发明的目的是提供干灰泥的配制品，该配制品在用作粘结剂或涂料时具有优良的抗拉粘合强度。

本发明的干灰泥包括：

- a) 0.5 至 80wt% 的水固型粘合剂，
- b) 0 至 97wt% 的填料，
- c) 0 至 3.5wt% 的增稠剂，
- d) 1.0 至 80wt% 的可再分散的聚合物粉末，

其中还含有：

- e) 0.0001 至 1.0wt% 的一种或多种的抗氧化剂化合物；

以上各成分的重量百分比总是以干灰泥的总重量为基准且其总和为 100wt%。

水固型粘合剂成分 a) 的比例优选为 0.5 至 70wt%，更优选为 8 至 50wt%。通常是使用水泥或石膏，优选使用波特兰水泥。

适当的填料 b) 是：石英砂、石英粉、碳酸钙、白云石、硅酸铝、滑石或云母，或轻型填料，例如浮石、泡沫玻璃、充气混凝土、珍珠岩、蛭石或其他以天然或合成纤维为主要成分的填斜。亦可以使用上述填料的混合物。填料的优选为 10 至 90wt%，更优选为 40 至 90wt%，最优选为 75 至 90wt%。

增稠剂 c) 的实例是：多糖类，如：纤维素醚类及经改性的纤维素醚类、淀粉醚类、瓜耳胶或黄原胶，叶硅酸盐类，聚羧酸，如聚丙烯酸及其部分酯类，聚乙烯醇（必要时可加以缩醛化和/或疏水改性），酪蛋白以及相关的增稠剂。亦可以使用上述增稠剂的混合物。优选使用纤维素醚类、组改性的纤维素醚类、聚乙烯醇（必要时可能加以缩醛化和/或疏水改性）及其混合物。增稠剂的使用量优选为 0.05 至 2.5wt%，更优选为 0.05 至 0.8wt%。

水中可再分散的聚合物粉末 d) 在水中可解离成初级微粒，随后分

散在水中。适当的聚合物是以一种或多种选自于如下的单体为主要成分：具有 1 至 15 个碳原子的直链或支链烷基羧酸的乙烯基酯、具有 1 至 10 个碳原子醇类的甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯、乙烯基芳香烃、烯烃、二烯烃以及卤乙烯。亦可能使用上述聚合物的混合物。水中可再分散聚合物粉末 d) 的使用量优选为 1 至 10wt%。

适合的乙烯基酯是：乙酸乙烯基酯、丙酸乙烯基酯、丁酸乙烯基酯、2-乙基己酸乙烯基酯、月桂酸乙烯基酯、乙酸 1-甲基乙烯基酯、新戊酸乙烯基酯及具有 5 至 11 个碳原子 α -支链单羧酸的乙烯基酯，例如 VeoVa5^R、VeoVa9^R、VeoVa10^R 或 VeoVa11^R（贝壳公司的商名）。适合的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯是：丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯及丙烯酸 2-乙基己酯。合适的乙烯基芳香烃是：苯乙烯、甲基苯乙烯及乙烯基甲苯。一种合适的卤乙烯是氯乙烯。合适的烯烃是乙烯及丙烯，合适的二烯烃是 1,3-丁二烯及异戊二烯。

必要时，此类聚合物亦可含有 0.1 至 10wt%（以聚合物总重量为基准）官能性共聚单体，所述共聚单体选自于：烯键式不饱和单羧酸或二羧酸，例如丙烯酸；烯键式不饱和羧酰胺，例如（甲基）丙烯酰胺；烯键式不饱和磺酸和/或其盐类，尤以乙烯基磺酸为佳；聚烯键式不饱和共聚单体，例如己二酸二乙烯基酯、顺丁烯二酸二烯丙基酯、甲基丙烯酸烯丙基酯及三聚氰酸三烯丙基酯；和/或 N-羟甲基（甲基）丙烯酰胺以及其醚类，例如异丁氧基醚或正丁氧基醚。

特别优选的聚合物是以下所列的聚合物，其百分比的总和为 100wt%，其中亦许包括部分官能性共聚单体单元：

乙烯基酯聚合物：乙酸乙烯基酯聚合物；乙烯含量为 1 至 60wt% 的乙酸乙烯基酯-乙烯共聚物；乙烯含量为 1 至 40wt% 及氯乙烯含量为 20 至 90wt% 的乙烯基酯-乙烯-氯乙烯共聚物；乙酸乙烯基酯共聚物，

其中包括 1 至 50wt% 一种或多种可共聚合的乙烯基酯，例如月桂酸乙烯基酯、新戊酸乙烯基酯、 α -支链单羧酸的乙烯基酯，尤其维耳塞提酸的乙烯基酯 (VeoVa9^R、VveovVa10^R、VeoVa11^R) 其中亦可含有 1 至 40wt% 乙烯；乙酸乙烯基酯-丙烯酸酯共聚物，其中包括 1 至 60wt% 丙烯酸酯，尤其为丙烯酸正丁酯或丙烯酸 2-乙基己酯，其中亦可含有 1 至 40wt% 乙烯；

(甲基) 丙烯酸酯聚合物：丙烯酸正丁酯或丙烯酸 2-乙基己酯的聚合物；甲基丙烯酸甲酯与丙烯酸正丁酯和/或丙烯酸 2-乙基己酯的共聚物；甲基丙烯酸甲酯与 1,3-丁二烯的共聚物；

氯乙烯聚合物：除上述乙烯基酯 / 氯乙烯 / 乙烯共聚物之外，氯乙烯/乙烯共聚物及氯乙烯-丙烯酸酯共聚物；

苯乙烯聚合物：苯乙烯-丁二烯共聚物及苯乙烯-丙烯酸酯共聚物，例如苯乙烯-丙为然醚正丁酯或苯乙烯丙烯酸 2-乙基己酯，各自的苯乙烯含量为 10 至 70wt%。

最适合的是：任选含有上述官能性共聚单体单元、苯乙烯含量为 10 至 70wt% 及 1,3-丁二烯含量为 30 至 90wt% 的苯乙烯-1,3-丁二烯共聚物，其个组分的重量百分比的和为 100wt%。

水性聚合物分散液以及经烘干由其制得的上述聚合物的水中可再分散粉末，已经可在市场上公开购得。此类聚合物是以传统方式制得，尤以乳液聚合法为佳。所用分散液可用乳化剂或一保护胶体（例如聚乙烯醇）加以稳定。适合的可再分散粉末是经保护胶体稳定的，尤其是经部分水解聚乙烯醇或经部分水解、疏水改性的聚乙烯基醇稳定的，所述水解聚乙烯基醇的水解度总是 80 至 95mol%，其在 4% 浓度水溶液内的荷普勒粘度为 1 至 30 毫帕斯卡·秒（荷普勒法，在 20℃ 温度下实施，依照德国工业标准 DN 53015）。

将聚合物分散液烘干，尤其借助于喷干法，可制得所述水中可再分散的聚合物粉末。

适当的抗氧化剂 e) 在技术文献 (Ullmann 工业化学百科全书, 第 A3 卷, 第 91 等页, 1985) 中已公开且可商购。通常是使用立体受阻酚类或对苯二酚、芳胺类例如二芳胺、芳胺-酮缩合物、有机硫化合物例如二烷基二硫胺基甲酸或二烷基二硫亚磷酸酯、有机磷化合物例如亚磷酸酯或磷酸酯。干灰泥内抗氧化剂 e) 的比例优选为 0.001 至 0.1wt %。

立体受阻酚类的实例是: 烷基化酚, 例如 2-叔丁基-4,6-二甲基酚、2,6-二叔丁基-4-甲基酚、邻-叔丁基酚、 C_4 - C_{22} 醇类的 3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯丙酸酯类、2-甲基-4,6-双(辛基硫)-2-甲基-4,6-双((辛基硫)甲基)酚、 C_4 - C_{22} 醇类的 3,5-双(1,1-二叔丁基)-4-羟基苯基丙酸酯类; 或亚烷基双酚类, 例如 2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-甲基酚)、1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷; 或酚型苯甲基化合物, 例如 1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)-2,4,6-三甲基苯、异三聚氰酸 1,3,5-叁(4-叔丁基-3-羟基-2,6-二甲基苯基)酯; 或 3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酸酯类、5-叔丁基-4-羟基-3-甲基苯基丙酸酯类、3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酰胺类、3,5-二(1,1-二甲基乙基)-4-羟基-苯丙酸酯类。立体受阻对苯二酚的实例是: 2,6-二叔丁基-4-甲氧基酚及 2,5-二叔丁基对苯二酚。芳胺及烷胺-酮缩合物的实例是: N, N'-双(1,4-二甲基苯基)-对苯二胺、N, N'-二苯基-对苯二胺、4-(对甲苯硫酰胺)二苯胺、4-正丁基胺基酚。有机硫化合物的实例是: 4,4'-硫代双(6-叔丁基-3-甲基酚)、3,3'-硫代二丙酸二月桂基酯、3,3'-硫代二丙酸二硬脂基酯。有机磷化合物的实例是: 3,5-二叔丁基-4-羟基苯基磷酸二十八基酯、亚磷酸三甲基酯、亚磷酸三乙基酯及亚磷酸三苯基酯。

上述干灰泥可进一步包括高达 5wt% 的其他添加剂, 例如凝固加速剂、缓凝剂、分散剂、冲淡剂 (Stellmittel)、气泡形成剂及天然或合成纤维。

最优选的组合物包括:

a) 8 至 50wt% 的水泥,

b) 40 至 90wt% 的一种或多种填料, 所述填料是选自于碳酸钙和/或石英砂,

c) 0.05 至 0.8wt% 的一种或多种增稠剂, 所述增稠剂是选自与纤维素醚类、经改性的纤维素醚类、聚乙烯醇、经缩醛化和/或经疏水改性的聚乙烯醇中,

d) 1 至 10wt% 的、以一种或多种单体为主要成分、经聚乙烯醇稳定的可再分散粉末, 所述单体是选自于具有 1 至 15 个碳原子的直链或支链烷基羧酸的乙烯基酯类、具有 1 至 10 个碳原子醇类的甲基丙烯酸酯及丙烯酸酯、乙烯基芳香烃、烯烃、二烯烃及卤乙烯中, 以及

e) 0.001 至 0.1wt% 的一种或多种抗氧化剂, 所述抗氧化剂是选自于立体受阻的酚类或对苯二酚、芳香胺、有机硫化合物、亚磷酸酯及亚膦酸酯中; 其中, 成分 a) 至 e) 的重量百分比总是以该干灰泥的总重量为基准且其和为 100wt%。

干灰泥配制品通常是在一传统的粉末混合器内、将成分 a) 至 e) 混合成为一干灰泥并将该混合物加以均质化而制得。加工所需水分是在开始加工之前立即加入。另一种可能程序是: 随后在先用水搅拌所制得的混合物内添加各个成分。抗氧化剂 e) 亦可事先加入可再分散粉末 d) 内或于喷干制备可再分散粉末 d) 的过程中添加, 亦可在之后与干灰泥的其他成分加以混合。

可用干灰泥制得的灰泥复合物适于用作粘结剂, 更适合用作建筑粘结剂, 尤以用作砖瓦粘结剂及用作粘合绝缘板及隔音板的粘结剂最适合。其他的应用场合包括: 用作户外绝缘及装修系统的增强复合物、用作抹光复合物及用作涂料(涂泥) 以及将木质及木质材料粘合在绝缘板上, 例如灌浆。

本发明亦特别适合用于石膏组合物, 例如石膏(粉刷的头道浆) 及石膏抹光复合物。此类组合物含有 15 至 80wt% 的石膏(无水物)、3

至 97wt%的填料、0 至 5wt%的熟石灰、0.01 至 3wt%的增稠剂、0 至 5wt %的可再分散粉末以及 0 至 2wt%的其他添加剂（例如缓凝剂）。

具体实施方式

为实施测试，制得下列灰泥配制品：

实施例 1

300.0 克水泥（OPC CEM 42.5）（a）

150.0 克石英砂（12 号）（b）

465.0 克石英砂（F 32）（b）

3.0 克纤维素醚增稠剂（Tylose FL 15002）（c）

48.3 克可再分散粉末（经聚乙烯醇稳定的苯乙烯-1,3-丁二烯共聚物）（d）

0.05 克抗氧化剂（Anox® BF=C₁₄-C₁₅ 醇类的 3,5-双（1,1-二叔丁基-4-羟基苯基）丙酸酯）（e）

上述干灰泥在掺和形成建筑粘结剂之后立即予以加工。

（对比）实施例 2

300.0 克水泥（OPC CEM 42.5）（a）

150.0 克石英砂（12 号）（b）

465.0 克石英砂（F 32）（b）

3.0 克纤维素醚增稠剂（Tylose FL 15002）（c）

48.3 克可再分散粉末（经聚乙烯醇稳定的苯乙烯-1,3-丁二烯共聚物）（d）

上述干灰泥在掺和形成建筑粘结剂之后立即予以加工。

实施例 3

如实施例 1 的干灰泥，在 50℃温度下将其储存 21 天，使空气进入。

(对比) 实施例 4

如(对比) 实施例 2 的干灰泥，在 50℃温度下将其储存 21 天，使空气进入。

为测试机械性能，由上述干灰泥制得 建筑粘结剂，一方面于掺和之后立即测试，另一方面于储存期满及冷却至室温之后测试，并总是混以 240 克水。

抗拉粘合强度的测定：

为实施测试，用齿宽 5 毫米的馒刀将实施例 1 至 4 的建筑黏着剂各自涂敷在混凝土铺地厚板上。之后将 5 块地砖（5×5 cm）平放在每块厚板上，利用一 2 公斤法码向下压 30 秒钟。

抗拉粘合强度总是在 DIN CEN 1897 的情况下储存之后测试：

在标准情况下储存（NK）：

在温度 23℃及相对湿度 50%的情况下储存 28 天。

润湿储存（NL）：

在标准情况下储存 7 天继之在 20℃的水中储存 21 天。

热储存（WL）：

在标准情况下储存 14 天继之在 70℃温度下储存 14 天。

冻/融储存（FT）：

在标准情况下储存 7 天继之在 20℃的水中储存 21 天，之后由-15℃冷冻储存升至+20℃储存，并总是历时 2 小时，共实施 25 个冻/融循环。

所述抗拉粘合强度是依照德国工业标准 DIN 18156 测定，总是在上述储存之后，利用海瑞昂公司（Firma Herion）出品的拉出装置，负

荷增加率为 250 牛顿/秒。所得量测值（牛顿/平方毫米）是五次量测值的平均值。

表

储存情况	实施例 1 (牛顿/平方毫米)	(对比) 实 施例 2 (牛顿/平方毫米)	实施例 3 (牛顿/平方毫米)	(对比) 实 施例 4 (牛顿/平方毫米)
标准情况	2.31	2.26	2.28	1.09
润湿储存	1.38	1.14	1.33	0.88
热储存	1.80	1.67	1.88	0.38
冻/融储存	1.29	1.16	1.32	1.17

测试结果显示，若将本发明干灰泥配制品用于建筑组合物内可得到极高的抗拉粘合强度，与该干灰泥的储存时间无关。相反地，对比实施例的配制品在应用方面的机械性能大幅减弱。

手涂灰泥的实例：

700.0 克 Primoplast（希里吉斯石膏公司）（a）

224.3 克石英砂（7 号）（b）

25.0 克轻型填料（珍珠岩 3.0 毫米）（b）

35.0 克熟石灰（氢氧化钙）（Walhalla）

0.4 克缓凝剂（Retardan P）

2.0 克纤维素醚增稠剂（Tylose FL 15002）（c）

0.3 克淀粉醚（Walocel VP-ST 2793）

13.0 克可再分散粉末（d）

0.05 克抗氧化剂（Anox® BF）（e）

石膏抹光复合物的实例

320.0 克 Primoplast（希里吉斯石膏公司）（a）

621.0 克碳酸盐填料 (Omyacarb 2-BG) (b)
30.0 克云母 (micafine, 2002 型) (b)
35.0 克熟石灰 (Walhalla)
0.5 克凝固加速剂 (磷酸氢钙)
3.0 克纤维素醚增稠剂 (Walocel MKX 4000PF50) (c)
0.5 克淀粉醚 (Walocel VP-ST 2793) (c)
15.0 克可再分散粉末 (d)
0.05 克抗氧化剂 (Anox® BF) (e)